



TITLE:

# 分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析

AUTHOR(S):

中野, 義明

---

CITATION:

中野, 義明. 分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2019, 2018: 41-41

ISSUE DATE:

2019-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/241168>

RIGHT:

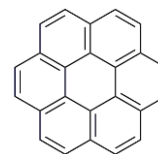
分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析

Design and theoretical analysis of molecular conducting and magnetic materials

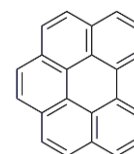
京都大学大学院理学研究科化学専攻 分子性材料分科 中野 義明

研究成果概要

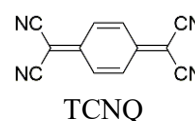
これまで、 $6h$  対称性のコロネンを用いた絶縁性中性錯体から導電性陽イオンラジカル塩までの電荷移動(CT)錯体を作製し、その動的・電子的機能を明らかにしてきた。本研究では、コロネンよりも対称性の低い、 $2v$  対称性のベンゾ[*g*]ペリレン(bper)を用いたTCNQとのCT錯体や $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ との陽イオンラジカル塩を作製し、その構造と物性を調べた。



コロネン



bper



TCNQ

単結晶については、(bper)(TCNQ) (**1**)は溶媒蒸発法、(bper)<sub>2</sub>(TCNQ) (**2**)は共昇華法、(bper)<sub>3</sub>(TCNQ) (**3**)は溶媒蒸発法、(bper)<sub>3</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub> (**4**)は電解法により作製した。**1** では、bper と TCNQ が交互に積層することにより積層カラムを形成していた。**2** では、結晶学的に独立な bper 分子が2分子存在し(bper-2A, bper-2B)、bper-2A と TCNQ が交互積層カラムを形成し、bper-2B がその交互積層カラムを分離するように積層カラムの間に存在していた。**3** では、bper 分子1個(bper-3A)、bper 半分(bper-3B)、TCNQ 半分が結晶学的に独立で、bper-3B が2つの配向で乱れていた。bper-3A と TCNQ は、[bper-3A, bper-3A, TCNQ]を繰り返し単位とする積層カラムを形成し、bper-3B がその積層カラムを分離するように積層カラムの間に存在していた。**4** は、初めての bper の陽イオンラジカル塩であり、bper 分子1個(bper-4A)、bper 半分(bper-4B)、Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>2-</sup>半部分が結晶学的に独立で、bper-4B が2つの配向で乱れていた。この塩は[bper-4A, bper-4A, bper-4B]から成る分離積層カラムを形成しており、室温伝導度は $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。また活性化エネルギーは0.18 eVであり、同形の(coronene)<sub>3</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub> (0.04 eV)の4倍以上であった。bper-4A、bper-4B の結合長と DFT 法で計算した bper<sup>0</sup>、bper<sup>+</sup>の結合長を比較することにより、bper-4Aの方がよりイオン化していることが示唆された。また、DFT 法によるバンド計算からも bper-4A、bper-4B の価数は+0.82、+0.37 と見積もられ、不均一な電荷分布をしていることが分かった。

発表論文(謝辞あり)

1. D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, 47, 4661-4671 (2018)
2. Y. Yoshida, S. Tango, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, M. Sakata, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, *Mater. Chem. Front.*, 2, 1165-1174 (2018)

発表論文(謝辞なし)

3. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, Y. Nakano, A. F. Shestakov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, 3410-3415 (2018)